UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

BROM

AUF

ORTHONITROBENZOËSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

VON

AUGUST LADE

AUS WIESBADEN.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1880.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B. ausgeführt. Für die mir dabei stets zu Theil gewordene Unterstützung sage ich Herrn Professor Claus, sowie Herrn Hofrath von Babo meinen herzlichen Dank.

Freiburg, im August 1880.

D. V.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0068

Die Einwirkung von Salpetersäure auf die verschiedenen Brombenzoësäuren bildet schon lange, bis in die neueste Zeit hinein, den Gegenstand von Untersuchungen und in der That ist es auf diesem Wege gelungen, einen Theil der theoretisch ableitbaren Nitrobrombenzoësäuren zu erhalten.

So wurden bereits im Jahre 1865 von Reinecke[1]) durch Behandeln von (Meta-)Brombenzoësäure mit Salpetersäure zwei isomere Nitrobrombenzoësäuren erhalten, von denen die eine, in Wasser schwer lösliche, bei 248° C., die zweite, leichter lösliche, bei 140° C. schmilzt: Ein Resultat, welches später Hübner, zum Theil in Gemeinschaft mit Ohly[2]), Mecker[3]) und Petermann[4]) zum öfteren[5]) bestätigt, wie nach ihm auch Friedburg.[6]) — Ebenso haben Hübner und Ohly[7]) eine bei 199° C. schmelzende Säure dieser Zusammensetzung, welche sie Bromnitrodracylsäure nennen, aus Parabrombenzoësäure (Bromdracylsäure) mittelst rauchender Salpetersäure dargestellt. — Burghard[8]) unterwarf die Ortho- und die Para-Brombenzoësäure der Behandlung mit Salpetersäure

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1865, 333.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 143, 230.
[3]) Jahresber. d. Chem. 1867, 409.
[4]) ibid. 1868, 552.
[5]) ibid. 1869, 558.
[6]) ibid. 1871, 605.
[7]) Annal. Chem. Pharm. 143, 248.
[8]) Jahresber. d. Chem. 1875, 563.

und erhielt so eine Orthobromnitrobenzoësäure, welche bei 175—177° C. schmilzt, — und die, mit Hübner's Bromnitrodracylsäure identische, bei 199° C. schmelzende Parabrommetanitrobenzoësäure. Letztere wurde auch von P. Bedson[1]) durch Oxydation der Parabrommetanitrophenylessigsäure erhalten.

Während, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, die verschiedenen Brombenzoësäuren im Ganzen leicht nitrirt werden, konnte bis jetzt nach den Angaben von Hübner aus der Metanitrobenzoësäure wenigstens durch Einwirkung von Brom noch kein Nitrobromderivat erhalten werden. Hübner und Ohly[2]) gaben ihre diesbezüglichen Versuche als aussichtslos auf, nachdem selbst durch mehrwöchentliches Erhitzen auf 200° C. von (Meta-) Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser keine Reaction erzielt worden.

Wie die Versuche von Halberstadt[3]) zeigen, ist auch die Paranitrobenzoësäure für die Einwirkung von Brom sehr schwer zugänglich. Halberstadt erhielt unter Druck bei einer Temperatur von 150° C. ein bromirtes Product; ob dasselbe aber eine Bromnitrobenzoësäure ist, bleibt zunächst noch zweifelhaft, da eine zu geringe Menge derselben zu Gebote stand, um weitere Versuche damit anzustellen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus unternahm ich es, das Verhalten von Brom zunächst zu Orthonitrobenzoësäure zu untersuchen, nachdem ich Hübner's Beobachtungen bezüglich der Metanitrobenzoësäure bestätigt und gefunden hatte, dass dieselbe noch schwerer angreifbar ist, als die Orthonitrobenzoësäure.[4])

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1877, 759.

[2]) Annal. Chem. pharm. 143, 238.

[3]) Dissertat. Freiburg i. B. 1880, pag. 23.

[4]) Allerdings wirkt unter ähnlichen Bedingungen, wie den für die Orthosäure massgebenden, das Brom auch auf die Meta-

Das zu den ersten Versuchen verwandte Material, fast weisse, bei 146,5° C. (uncorr.) schmelzende Orthonitrobenzoësäure, überliess mir in freundlicher Weise Herr Mallmann hier; in der Folge bezog ich die Säure aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Ich erhielt dieselbe in Form ganz schwach gelb gefärbter Schuppen, deren Schmelzpunkt bei 145,5—146° C. (uncorr.) lag. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gelang es leicht, sie vollständig rein, in den charakteristischen, oftmals 5—6 Cmtr. langen Nadeln krystallisirt zu erhalten, welche den von Claus und Wiedenmann[1]) angegebenen Schmelzpunkt von 146,5-147° C. (uncorr.) zeigen.

Orthonitrobenzoësäure und Brom, in den verschiedensten Verhältnissen mit Wasser zusammengebracht, wirken bei gewöhnlicher Temperatur selbst nach wochenlangem Stehen in verschlossenen Gefässen, auch unter Einfluss des Sonnenlichtes, nicht auf einander ein. Ebensowenig verändert sich die Nitrosäure, wenn sie (in trockenem Zustande) in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff eingetragen wird.

Um Brom in dampfförmigem Zustande einwirken zu lassen, wurden trockene Säure und Brom getrennt in kleinen Glasschälchen neben einander in einem wohl verschlossenen Cylinder sich selbst überlassen: Nach etwa 3 Wochen hatte sich am Boden des Cylinders etwas weiche, pflasterartige Masse abgeschieden, welche beim Erhitzen auf dem Platinspatel verkohlte. Die Menge war leider zu gering, um irgend einen anderen Versuch damit anzustellen.

---

säure ein, doch scheint der Vorgang noch complicirter; es fehlte mir bislang an Zeit, die begonnenen Versuche eingehender zu verfolgen.

[1]) Berl. Ber. 1878, 760.

Es wurde nunmehr versucht, die Substanzen bei höherer Temperatur und unter Druck in Wechselwirkung zu bringen. Zu diesem Zwecke wurden Glasröhren mit 5 Gr. Säure, 5 Gr. Brom und 5 Gr. Wasser (also im molecularen Verhältniss von $C_6H_4(NO_2).COOH$ zu Br_2 mit geringem Ueberschusse des letzteren) beschickt, die Röhren zugeschmolzen und in verschiedenen Versuchen im Wasserbade zwei, acht, zehn und vierundzwanzig Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt der Röhren in Wasser ausgegossen. Nachdem zur Vertreibung des Brom's auf dem Wasserbade erwärmt worden, schieden sich nach dem Einengen der Flüssigkeit die bekannten Krystalle der Orthonitrobenzoësäure aus, genau deren Schmelzpunkt zeigend.

Auch wenn die in der oben angegebenen Weise beschickten Röhren nun weiter in den Explosionsofen eingelegt und zunächst 6 Stunden lang auf 150° C. erhitzt werden, so findet auch unter diesen Umständen keine Reaction statt: es wird auch hierbei nur wieder unveränderte Orthonitrosäure erhalten. Nicht besser sind die Resultate, wenn die Röhren mehrere Stunden hindurch einer Temperatur von 190—200° C. und resp. 230° C. ausgesetzt werden; der Röhreninhalt bestand stets aus einer krystallinisch erstarrten Masse mit darüberstehender, von Brom intensiv gefärbter Flüssigkeit.

Erst, als ich die mit dem Gemische aus Säure, Brom und Wasser gefüllten Röhren auf 250—260° C. erhitzte, ging eine Reaction vor sich. Der Röhreninhalt ist nun hellgelb geworden und besteht aus einer geschmolzenen, nur selten etwas krystallinische Structur zeigenden Masse, in welche die Flüssigkeit fast ganz eingedrungen ist.

Die Röhren werden entleert und der Inhalt mit Wasser erwärmt. — Hierdurch scheidet sich am Boden des Gefässes eine in der Wärme geschmolzene, beim Erkalten

festwerdende, pflasterartige Masse aus, und die überstehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit liefert beim Erkalten kleine, nadelförmige Krystalle.

Es sei hierbei noch hervorgehoben, dass unter 250° C. in der That eine Umsetzung der Nitrosäure mit dem Brom nicht eintritt. Ich habe zum öfteren Röhren nur auf 245° C. erhitzt und den (dann immer braunen) Inhalt mit Wasser ausgezogen: Niemals schied sich dann eine solche, unter heissem Wasser schmelzende Masse aus, sondern das ganze Product wurde leicht vom Wasser aufgelöst und erst nach genügender Concentration der wässrigen Lösung konnten dann Krystalle, aber stets nur solche von unveränderter Orthonitrobenzoësäure erhalten werden. Andererseits aber finden, sobald die Temperatur von 260° C. überschritten wird, mit bedeutenden Detonationen verbundene Explosionen statt. Dieselben traten auch oftmals schon ein, wenn das Thermometer erst 250° C. zeigte, wohl desshalb, weil dasselbe nicht immer die auf die Röhren einwirkende Temperatur genau angab, ein Mangel, der sich bei Anwendung des neuen v. Babo'schen Explosionsofens[1]) bedeutend weniger fühlbar machte. Ich habe in diesem Apparat stets auf 260° C. erhitzt und dabei noch die Vorsicht gebraucht (die sich übrigens auch bei Anwendung anderer Schiesskästen empfiehlt), die Röhren in Drahtnetze einzuwickeln, um möglichst gleichmässige Vertheilung der Wärme zu erzielen. — Ein längeres Einwirken der Temperatur von 260° C. ist nicht nöthig; die Umsetzung scheint, sobald sie einmal eintritt, mit einem Male die ganze Masse zu ergreifen. — Trotz besten Materials und vorsichtigsten Einschmelzens der Röhren halten dieselben aber doch immer nur zum Theile den eintretenden Druck aus.

---

[1]) Beschrieben Berl. Ber. 1880, 1219.

Um bei der Häufigkeit der Explosionen den damit verbundenen Verlust möglichst zu mindern, habe ich die Röhren später immer nur mit der Hälfte des oben genannten Gemisches, also nur mit je 2,5 Gr. Säure, Brom und Wasser beschickt. Von im Ganzen etwa 200 zur Reaction gebrachten Röhren konnte ich jedoch nicht mehr als kaum 50% unversehrt erhalten.

Werden die Röhren nach gelungener Reaction nach dem Erkalten geöffnet, so ist nur ein geringer Druck zu bemerken. Der, wie gesagt, eine geschmolzene Masse bildende Inhalt wird mit Wasser ausgespült und mit diesem auf dem Wasserbade solange erwärmt, bis das überschüssige Brom verdampft und damit die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Noch heiss wird dieselbe (B.) von der am Boden des Gefässes befindlichen geschmolzenen Masse (A.) abgegossen und am besten gesondert von dieser behandelt.

(A.) Die unter Wasser geschmolzene, etwas bräunliche Masse erstarrt beim Erkalten zu einer pflasterartig festen und fast weissen Masse. Anfangs hatte ich versucht, durch wiederholtes Auskochen und Einengen der Lösungen gewissermassen fractionirte Krystallisationen zu erzielen. Es waren hierzu jedoch allzugrosse Mengen Wasser nöthig und die erhaltenen Krystallmassen zeigten auch bei verschiedenen Versuchen zu sehr wechselnde und nicht constant zu erhaltende Schmelzpunkte, als dass dieser Weg zur weiteren Verfolgung hätte geeignet erscheinen können. Alle die einzelnen Lösungen reagirten sauer und die aus ihnen erhaltenen Abscheidungen lösten sich leicht in Alkalien auf. Daher schien es gerathen, die ganze Masse mit Aetzbaryt zu neutralisiren, um Fractionirungen der Barytsalze zu erhalten. Dazu musste jedoch zunächst die noch anhängende Bromwasserstoffsäure entfernt werden. Dies gelingt am besten

dadurch, dass die ganze Masse nach dem Uebergiessen mit etwas Wasser mit Aether ausgeschüttelt wird.

Von der abgehobenen ätherischen Flüssigkeit wird der Aether abdestillirt und so ein von Bromwasserstoff freier Rückstand wieder in Form einer pflasterartigen Masse erhalten. Diese kocht man mit überschüssigem Aetzbaryt (etwa dem gleichen Gewichte) und Wasser aus, wobei jedoch, auch nachdem das Auskochen mit Barytwasser mehrfach wiederholt ist, ein, wenn auch nicht sehr beträchtlicher, so doch immer nennenswerther Rückstand, als auch in Kali unlöslich, hinterbleibt, auf den ich unter (C.) zurückkommen werde.

Die gesammelten alkalischen Flüssigkeiten werden nun zunächst auf dem Wasserbad mit Kohlensäure behandelt und von dem dadurch gefällten überschüssigen Baryt befreit. Den Niederschlag von kohlensaurem Baryt kocht man noch mehrmals mit Wasser aus und bringt die vereinigten neutral-reagirenden Filtrate fractionirt zur Krystallisation. Zuerst scheiden sich dabei hellgefärbte, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Warzen eines Barytsalzes aus. Bei weiterem Einengen zeigen die anfangs fast farblosen Mutterlaugen eine immer intensiver werdende gelbe Farbe und ebenso sind die später anschiessenden Krystallisationen immer gelber, bis die zuletzt (nachdem etwa zehn Fractionen auskrystallisirt sind) bleibende Mutterlauge beim Eintrocknen über Schwefelsäure zu einer dunkelcitronengelben, strahligen Krystallmasse erstarrt.

Von den sämmtlichen verschiedenen Krystallfractionen wurden Proben mit Salzsäure zersetzt, die dabei abgeschiedenen Säuren mit Aether aufgenommen und die nach dem Abdunsten des Aethers verbliebenen Rückstände aus Wasser umkrystallisirt. Bei den Schmelzpunktbestimmungen dieser einzelnen Säureparthieen ergaben sich Differenzen, die unregelmässig bald mehr nach oben,

bald nach unten zwischen 130 und 145° C. schwankten. Alle Abscheidungen enthalten gleichmässig Brom, doch zeigt schon die qualitative Prüfung auf Stickstoff einen ungleich wechselnden, zum Theil minimalen Gehalt desselben und es kann somit von der Erzielung einheitlicher Producte auf diesem Wege wohl keine Rede sein. Es erschienen daher Versuche, der fractionirten Krystallisation durch fractionirtes Auflösen zu Hilfe zu kommen, indicirt.

Zu dem Zwecke wurden sämmtliche Fractionen wieder vereinigt, mit wenig kaltem Wasser in einer Reibschale zusammengerieben und so mehrere Tage stehen gelassen, dann aber die Flüssigkeit von dem heller gewordenen Rückstande abgesaugt. Durch nochmaliges gleichartiges Behandeln des Rückstandes gelingt es, denselben fast weiss zu erhalten.

Aus einer Probe desselben wurde die Säure abgeschieden; sie schmilzt bei 135° C. Die mit dem Salze vorgenommenen Baryum-Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,6846 Gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben beim Abglühen mit Schwefelsäure: 0,2352 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,13829 Gr. = 20,20% Ba.

II. 0,5714 Gr. des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben: 0,1936 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,11383 Gr. = 19,92% Ba.

Brommitrobenzoësaurer Baryt enthält, für das wasserfreie Barytsalz berechnet, 21,85% Ba; Dibrombenzoësaurer Baryt hingegen 19,71% Ba, eine Zahl, welcher sich die oben gefundenen bedeutend nähern.

Stimmen also meine Zahlen schon an und für sich besser auf das Salz der letzteren Säure, so auch der qualitative Nachweis von Stickstoff, der nur Spuren desselben ergab.

Um von den letzten Spuren stickstoffhaltiger Substanz zu reinigen, wird die mit Wasser ausgesüsste Salzmasse noch mehrmals umkrystallisirt: Es werden dann sehr schöne, aus feinen concentrisch gruppirten Nadeln bestehende Warzen erhalten. Eine hiermit vorgenommene Stickstoffreaction zeigte die vollständige Abwesenheit desselben: Durch die Einwirkung des Brom's auf die Orthonitrobenzoësäure war die Nitrogruppe eliminirt worden.

Die durch Abglühen mit Schwefelsäure ausgeführten Baryum-Bestimmungen dieses gereinigten, bei 120° C. getrockneten Baryt-Salzes hatten folgendes Ergebniss:

I. 0,2226 Gr. des Salzes gaben:
0,0740 Gr. Baryumsulfat, entsprechend
0,04351 Gr. = 19,55% Ba.

II. 0,2436 Gr. des Salzes gaben:
0,0812 Gr. Baryumsulfat, entsprechend
0,04774 Gr. = 19,59% Ba.

III. 0,3182 Gr. aus Alkohol umkrystallisirten Salzes gaben: 0,1060 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,06233 Gr. = 19,59% Ba.

Zur Bestimmung des Brom's wurde mit Aetzkalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Es wurden folgende Resultate erhalten:

IV. 0,5546 Gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben: 0,5934 Gr. Bromsilber, entsprechend 0,25251 Gr. = 45,53% Brom.

V. 0,3498 Gr. gaben: 0,3780 Gr. Bromsilber, entsprechend 0,16085 Gr. = 45,99% Brom.

Durch diese Analysen ist das Salz als dibrombenzoësaurer Baryt bestimmt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Für wasserfreien dibrombenzoësauren Baryt berechnen sich:

$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba = 695 = 19{,}71\%$ Ba und $46{,}04\%$ Br.

Berechnet:	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Ba $\%$19,71	19,55	19,59	19,59	—	—
Br $\%$46,04	—	—	—	45,53	45,99.

Die Krystalle enthalten drei Moleküle Wasser, von denen zwei schon über Schwefelsäure, das dritte aber erst beim Erhitzen über 100° C. entweichen.

I. 0,2938 Gr. des lufttrockenen Salzes wurden acht Tage über Schwefelsäure stehen gelassen, wonach das Gewicht constant blieb; der Wasserverlust betrug: 0,0136 Gr. = 4,63$\%$. Die gebliebenen 0,2802 Gr. verloren beim Erhitzen auf 115° C. noch 0,0070 Gr. = 2,49$\%$ H_2O.

Für dibrombenzoësauren Baryt mit 3 Molekülen Krystallwasser,

$$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 3\ H_2O = 695 + 54 = 749$$

berechnet sich der Verlust von 2 Molekülen (749 : 36) auf 4,81$\%$ H_2O.

Das letzte Molekül Wasser beträgt demnach, auf die Formel $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba\ |\ H_2O$, berechnet (713 : 18) 2,52$\%$.

Berechnet:	Gefunden:	
Verlust von 2 H_2O : 4,81$\%$	4,63$\%$	bei Stägigem Stehen des lufttrockenen Salzes über H_2SO_4.
Verlust des letzten H_2O : 2,52$\%$	2,49$\%$	über H_2SO_4 getrocknetes Salz beim Erhitzen auf 115° C.

II. 0,7636 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 115° C.: 0,0550 Gr. = 7,20$\%$ H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba = 695$	
$+ 3\ H_2O = \frac{54}{749} = 7{,}21\%$	7,20$\%$ H_2O

Dieses Barytsalz ist indessen, wie sich später herausgestellt hat, noch nicht einheitlich, sondern es sind in ihm zwei isomere Säuren enthalten; die eine von ihnen allerdings nur in sehr geringer Menge.

Zur Abscheidung der Säuren wurde die heisse wässrige Lösung mit Salzsäure zersetzt. Dabei scheidet sich sofort Säure aus und zwar zum grössten Theil in geschmolzenem Zustande. Durch Ausschütteln mit Aether wird sie von Chlorbaryum getrennt. Der nach dem Abziehen des Aethers verbleibende Rückstand wird mit der etwa hundertfachen Menge Wasser ausgekocht und die Lösung von dem ungelöst gebliebenen getrennt.

Beim Erkalten derselben erhält man leichte, wie Flocken erscheinende Krystallnädelchen, deren Schmelzpunkt, nach dem Trocknen, bei 148° C. (uncorr.) liegt: Sie haben die Zusammensetzung von Dibrombenzoësäure, wie die unten anzuführenden Analysen belegen.

Der beim Auskochen mit 100 Theilen Wasser gebliebene Rückstand wird von Neuem mit viel heissem Wasser behandelt, wobei jedoch nur ein verhältnissmässig kleiner Theil davon in Lösung geht, und aus dieser scheiden sich beim Erkalten geringe Mengen einer Krystallmasse ab, welche den Schmelzpunkt von 135° C. (uncorr.) zeigt. Hieraus konnte durch Auskochen mit weniger Wasser wieder eine kleine Menge der bei 148° C. schmelzenden Säure in Lösung erhalten werden.

Der durch das Auskochen mit Wasser nicht gelöste Theil wurde mit Alkohol aufgenommen; beim Verdunsten dieser Lösung bilden sich glänzende Nadeln, welche bei 153° C. (uncorr.) schmelzen. Und diese Säure liefert ein Barytsalz, welches in glänzenden, farblosen Blättchen krystallisirt.

Aus den Auswaschflüssigkeiten, welche bei der Darstellung des dibrombenzoësauren Baryt's erhalten waren, krystallisirten nach dem Concentriren zunächst auch noch,

nur wenig gelb gefärbte Salzmassen, die durch mehrfaches Aussüssen mit Wasser gereinigt wurden. Die letzten Mutterlaugen hiervon müssen jedoch bis zur Syrupsconsistenz eingeengt werden, um dann plötzlich zu citronengelben, strahligen Krystallmassen zu erstarren, welche mit den aus (B.) erhaltenen Salzen vereinigt wurden.

(B.) Die beim Erwärmen des Röhreninhaltes mit Wasser von der geschmolzenen Masse noch heiss getrennte, gelb gefärbte Säurelösung scheidet beim Erkalten voluminöse, aus kleinen Nadeln bestehende Krystallmassen ab, von denen ein Theil abfiltrirt und getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 135° C. — Die ganze Flüssigkeit wurde mit sammt den ausgeschiedenen Krystallen mit Aether ausgeschüttelt und der nun nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand mit überschüssigem Aetzbaryt und Wasser gekocht. Hierbei tritt — im Gegensatze zu dem Verhalten der geschmolzenen Masse — sofort, unter Gelbfärbung, vollkommene Lösung ein. Zur Entfernung des überschüssigen Baryt's wird wieder in der Wärme mit Kohlensäure gefällt und die Flüssigkeit abfiltrirt. Diese muss sehr stark eingeengt werden, um undeutliche Krystallmassen abzuscheiden, welche, nach gehörigem Aussüssen, nur unbedeutende Mengen des oben beschriebenen stickstofffreien Barytsalzes geben. Die Mutterlaugen erstarren, gerade wie die Auswaschflüssigkeiten des stickstofffreien Salzes, nach weitgehender Concentration zu einer gelben, strahligen Krystallmasse, mit welcher die oben aus (A.) erhaltene, ebenso erscheinende vereinigt wurde. Die aus einer Probe auf die gewöhnliche Weise mit Salzsäure abgeschiedene Säure schmilzt bei 136—138° C. (uncorr.).

Wird diese Salzmasse mit sehr viel absolutem Alkohol gekocht, so geht sie in Lösung und es krystallisirt beim Erkalten ein schneeweisses Salz oder Salzgemenge

aus, in welchem Brom und Stickstoff leicht nachgewiesen wurden.

Zwei Baryumbestimmungen, die ich damit vorgenommen, ergaben übereinstimmend einen Gehalt von 27,32 resp. 27,22% Ba.

I. 0,1188 Gr. der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben: 0,0552 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,03246 Gr. = 27,32% Ba.

II. 0,3468 Gr. der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben: 0,1606 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,0944 Gr. = 27,22% Ba.

Merkwürdigerweise stimmen diese Zahlen auffallend überein mit derjenigen, welche sich für ein Barytsalz berechnet, welches ein Molekül Mononitro- und ein Molekül Monobrombenzoësäure enthält, denn für

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(NO_2)O_2 \\ C_7H_4BrO_2 \end{matrix}\right\rangle Ba.$$

berechnen sich 27,24% Ba.

Mit der näheren Untersuchung dieses Produktes bin ich augenblicklich noch beschäftigt.

(C.) Aus dem, nach mehrfachem Auskochen der (von Bromwasserstoffsäure gereinigten) pflasterartigen Masse mit Barytwasser gebliebenen Rückstande wird durch Behandeln mit Aether noch ein Körper erhalten, welcher beim Verdunsten des Aethers in Form farbloser, nadelförmiger Kryställchen hinterbleibt. Derselbe enthält Brom, aber keinen Stickstoff, schmilzt bei etwa 135—140° C. und verbrennt leicht ohne jeglichen Rückstand. Weder mit Natronlauge, noch mit Natriumcarbonat ist er zu verseifen; die Eigenschaften einer Säure fehlen ihm also. Um ihn vollständig zu reinigen, wurde er daher mehrfach mit Natriumcarbonat ausgekocht und mit Aether aufgenommen. Beim Verdunsten desselben wurden wieder Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt aber jetzt auf 160° C. (uncorr.) gestiegen.

Eine Brombestimmung hatte folgendes Ergebniss: 0,4276 Gr. lufttrockener Substanz gaben beim Glühen mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat: 0,8122 Gr. Bromsilber, entsprechend 0,34562 Gr. = 80,83% Br.

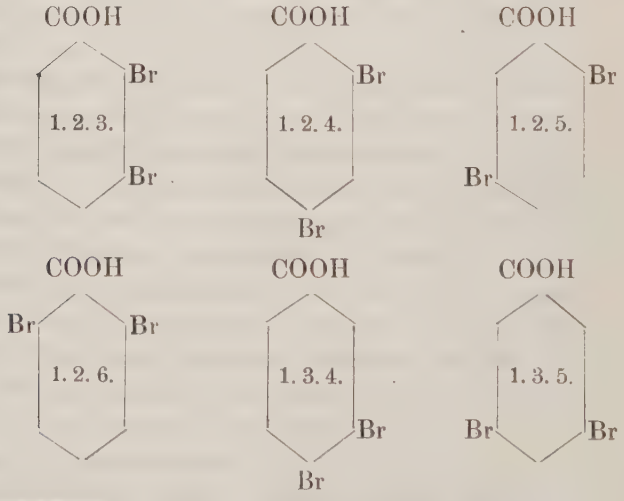
Hiernach ist der Körper ein Tetrabrombenzol.

Berechnet für $C_6H_2Br_4$:	Gefunden:
81,22	80,83% Br.

Durch den bei 160° C. liegenden Schmelzpunkt identificirt er sich mit dem aus Benzol und Brom erhaltenen Tetrabrombenzol.[1])

Dibrombenzoësäuren.

Wenn auch die Literatur über die Dibrombenzoësäuren eine sehr grosse, so dürften von den sechs theoretisch möglichen



[1]) Riche u. Berard, Jahresber. d. Chem. 1864, 523.

doch eigentlich **nur drei** (1—2—5; 1—3—4; 1—3—5) soweit untersucht scheinen, dass die Stellung der Bromatome in denselben nahezu mit Sicherheit bestimmt ist, während zwei weitere (wahrscheinlich 1—2—3; 1—2—4) wohl dargestellt, aber noch nicht eingehend beschrieben sind, die sechste (1—2—6) jedoch noch gar nicht erhalten zu sein scheint. Hieran schliessen sich eine Anzahl auf verschiedenen Wegen dargestellte Säuren, die theils mit obigen zusammenfallen, theils aber auch in Aussehen, Schmelzpunkt und im Krystallwassergehalt des Barytsalzes sehr von denjenigen abweichen, mit welchen sie, nach Art ihrer Darstellung, die Stellung der Bromatome gemeinsam haben müssten.

Die erste Mittheilung über eine Dibrombenzoësäure scheint aus dem Jahre 1865 herzurühren und zwar von Reinecke[1]), der eine solche aus Benzoësäure, Brom und Wasser erhielt. — In demselben Jahre stellten Geitner und Beilstein[2]) eine zweite Dibrombenzoësäure, die sie Dibromdracylsäure nannten, aus der sogenannten Dibromamidodracylsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure dar, von der sie mittheilen, dass sie bei 209° C. schmilzt, in weissen Nadeln sublimirt, in Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich ist. Ihr Barytsalz krystallisirt mit 4 Molekülen Wasser in glänzenden Nadeln. Während diese Säure nun (die der unten zu besprechenden 1—3—5-Säure von v. Richter nahe kommt) in der Literatur nirgends mehr Erwähnung findet, wurde die Untersuchung der von Reinecke erhaltenen [später aber eigentlich von ihm selbst revocirten[3])] Säure von Hübner und Angerstein fortgesetzt. Sie[4]) stellten

[1]) Zeitschr. Chem. 1865, 116.
[2]) ibid. 1865, 505. Annal. Chem. Pharm. 139, 4.
[3]) ibid. 1869, 109.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 158, 10.

dieselbe durch Erhitzen von Benzoësäure, Brom und Wasser auf 200—230° C. dar. Das Barytsalz, welches mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt, bildet feine, kurze, durchsichtige Nadeln und die aus diesem Salze abgeschiedene Säure schmilzt bei 223—227° C., bildet kleine nadelförmige Krystalle und ist in kaltem Wasser wenig, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. — Auch diese Säure wird später in der Literatur nicht mehr erwähnt. Vielleicht aber dürfte sie identisch sein mit der von Burghard[1]) aus Parabrommetaamidobenzoësäure durch Lösen in Eisessig, Zusatz von Bromwasserstoffsäure und Einleiten von salpetriger Säure dargestellten Parametadibrombenzoësäure. Allerdings krystallisirt das in „reinem“ (?) Wasser nicht leicht lösliche Barytsalz nach Burghard, in langen, farblosen Nadeln mit $4^1/_2$ Molekülen H_2O; Aber die daraus abgeschiedene Säure, die in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich ist, bildet kleine, farblose, bei 229—230° C. schmelzende Nadeln.

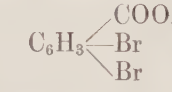
Burghard[2]) hat dann diese Säure auch aus Parameta-Dibromtoluol (nach Jannasch[3]) aus Brom, Toluol und Jod gewonnen) dargestellt und ebenso haben neuerdings Nevile und Winther[4]) aus demselben, aber auf anderem Wege, nämlich aus Metabromparatoluidin gewonnenen, Parameta-Dibromtoluol entschieden dieselbe Säure erhalten, wenn sie auch deren Schmelzpunkt zu 232—233° C. angeben.

Mit dieser Säure, deren Bromatomen, der Gewinnung aus (1—3—4) Dibromtoluol wegen, sicher die Stellung 3—4 (COOH in 1) zuzuschreiben ist, stimmt sowohl in

---

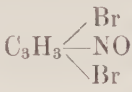
[1]) Berl. Ber. 1875, 558.
[2]) Berl. Ber. 1875, 560.
[3]) Annal. Chem. Pharm. 176, 286.
[4]) Berl. Ber. 1880, 970.

Aussehen und Schmelzpunkt, wie auch in den Eigenschaften des Barytsalzes genau eine weitere Dibrombenzoësäure überein, welche von Hübner und Lawrie[1]) aus der als α-μ-Brom-o-nitrobenzoësäure bezeichneten Säure vermittelst der Diazoverbindung erhalten worden ist. Und wenn dieser auch die genannten Chemiker die Constitution

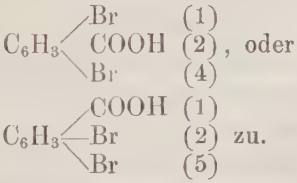


beilegen, sie also als eine Orthometa-Dibrombenzoësäure ansprechen, so dürfte die Sicherheit ihrer Schlussfolgerung doch wohl nicht ganz ausser Zweifel stehen, da Lawrie pag. 7 seiner Dissertation selbst angibt, von unreiner Metabrombenzoësäure ausgegangen zu sein.

Die Orthoallometa-Dibrombenzoësäure (1—2—5) wurde zuerst von v. Richter[2]) aus dem Nitrodibrombenzol der Structur



dargestellt. Nach der von ihm erkannten, eigenthümlichen Art der Einwirkung des Cyankalium's kommt der Säure die Formel



zu.

Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, welche bei 151—152° C. schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das leicht lösliche

---

[1]) Berl. Ber. 1877, 1704. — A. D. Lawrie, Diss. Göttingen 1876.

[2]) Berl. Ber. 1874, 1145. u. 1875, 1418.

Barytsalz hat lufttrocken 6 Moleküle Krystallwasser, die erst bei 130° C. weggehen; es krystallisirt in kleinen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Wärzchen. — Nevile und Winther[1]) haben dieselbe Säure aus 1—2—5-Dibromtoluol mittelst Salpetersäure erhalten.

Auch die Dimeta-Dibrombenzoësäure (1—3—5) ist zuerst von v. Richter[2]) dargestellt, analog der vorigen aus dem Nitrodibrombenzol

$$C_6H_3\begin{cases}Br & (1)\\ NO_2 & (4)\\ Br & (5)\end{cases}$$

Sie ist in Wasser schwer löslich, scheidet sich daraus in Flocken ab, schmilzt bei 208—209° C. und sublimirt in flachen Nadeln. Ihr Barytsalz ist auch in heissem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt in concentrisch gruppirten, feinen Nadeln und ist nach dem Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei. — Aus den aus Dibromorthotoluidin und Dibromparatoluidin dargestellten Dibromtoluolen haben Nevile und Winther[3]) die in Rede stehende Dibrombenzoësäure neuerdings ebenfalls erhalten.

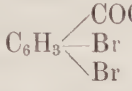
Abgesehen von dem Wassergehalt des Barytsalzes stimmt mit ihr die von Geitner und Beilstein (s. o.) dargestellte Säure überein.

Ebenfalls Nevile und Winther[4]) haben aus dem von ihnen neu dargestellten Metaorthodibromtoluol eine Dibrombenzoësäure erhalten, welche bei 146—148° C. schmilzt. Sie glauben dieselbe als 1 2—3 Dibrombenzoësäure bezeichnen zu dürfen.

Hübner[5]) hat ferner eine aus seiner β-μ-Brom-o-

[1]) Berl. Ber. 1880, 963.
[2]) Berl. Ber. 1875, 1418.
[3]) Berl. Ber. 1880, 967.
[4]) Berl. Ber. 1880, 965.
[5]) Berl. Ber. 1877, 1704. — Lawrie, Dissert. Göttingen 1876.

nitrobenzoësäure mittelst der Diazoverbindung erhaltene Dibromsäure



beschrieben, welche kurze, farblose Nadeln bildet, bei 153° C. schmilzt, nicht sehr löslich ist und deren, $6^1/_2$ Moleküle Krystallwasser führendes, in Wasser und dünnem Alkohol leicht lösliches Barytsalz sich in breiten, farblosen Nadeln, oder auch in derben Tafeln ausscheidet.

Einer von Burghard[1]) aus Orthobrommetaamidobenzoësäure (in Eisessiglösung durch Bromwasserstoff und salpetrige Säure) erhaltenen Dibrombenzoësäure muss ihrer Entstehung nach ebenfalls die Structur 1—2—3 zugeschrieben werden; Allein Burghard gibt den Schmelzpunkt der ziemlich löslichen Krystallblättchen zu 137—139° C. an und beschreibt das in Wasser sehr leicht lösliche Barytsalz als in dichten Wärzchen krystallisirend, von denen keine Krystallwasserbestimmung vorliegt.

Aus dem 1—2—4-Dibromtoluol stellten Nevile und Winther[2]) mittelst Salpetersäure eine Dibrombenzoësäure dar, die bei 168—170° C. schmilzt und in welcher die Bromatome der Entstehung nach — die Ortho- und Para-Stellungen einnehmen.

Ausser den erwähnten Dibrombenzoësäuren hat noch Smith[3]) eine solche aus „Orthobromnitrobenzoësäure“ erhalten, welche farblose, bei 150° C. zu schmelzen „scheinende“ Nadeln bildet und deren sich in Warzen absetzendes Barytsalz kein Krystallwasser enthält.

Folgende Tabelle gewährt eine Uebersicht der verschiedenen Dibrombenzoësäuren, wie sie sich am nächsten zu stehen scheinen.

[1]) Berl. Ber. 1875, 558. — Dissert. Göttingen 1875.
[2]) Berl. Ber. 1880, 972.
[3]) Berl. Ber. 1877, 1706.

		Säure.		Barytsalz.	
		Schmelzpunkt °C.	Löslichkeit in Wasser und Krystallform.	Löslichkeit in Wasser und Krystallform.	Krystallwassergehalt in Molekülen.
— 2—3	Nevile und Winther, aus μ-o-Dibromtoluol.	146—148°			
1—2—3	Burghard, aus o-Brom-μ-amidobenzoësäure.	137—139°	ziemlich lösliche Blättchen.	leicht lösliche dichte Wärzchen.	
1—2β—5	Hübner und Lawrie, aus β-μ-Brom-o-nitrobenzoësäure.	153°	ziemlich lösliche Nadeln.	leicht lösliche flache Nadeln, oder derbe Tafeln.	$6^1/_2$
1—2—4	Nevile und Winther, aus 1—2—4-Dibromtoluol.	168—170°	Tafeln od. Nadeln.		
1—2—5	v. Richter, aus 1—3—4-Nitrodibrombenzol.	151—152°	perlmutterglänzende, flache Nadeln.	leicht lösliche, aus mikroskop. Nadeln bestehende Wärzchen.	6
1—2—5	Nevile und Winther, aus Dibromtoluol aus Monobromorthotoluidin.	151—153°			
	Nevile und Winther, aus Dibromtoluol aus Monobrommetatoluidin.	149—151°			
	Smith, aus Orthobromnitrobenzoësäure.	150°		Warzen.	0
1—2—6	— —	—	—	—	—
1—3—4	Nevile und Winther, aus 1—3—4-Dibromtoluol.	232—233°			
1—3—4	Burghard, aus π-Brom-μ-amidobenzoësäure u. aus Dibromtoluol nach Jannasch.	229—230°	In kaltem Wasser wenig, in Alcohol leichter lösliche Nadeln.	Farblose Nadeln.	$4^1/_2$
	Reinecke, dann Hübner und Angerstein, aus Benzoësäure, Brom und Wasser.	223—227°			2
1—2α—3	Hübner und Lawrie, aus α-μ-Brom-o-nitrobenzoësäure.	227—229°			$4^1/_2$
1—3—5	Nevile und Winther, aus den Dibromtoluolen aus Dibromortho- und Dibromparatoluidin.	208—210°			
1—3—5	v. Richter, aus 1—4—5-Nitrodibrombenzol.	208—209°	schwer lösliche Flocken (Nadeln).	schwer lösliche, concentrisch gruppirte Nadeln.	über H_2SO_4 wasserfrei 4
	Geitner und Beilstein, aus Dibromamidodracylsäure.	209°			

Nach den vorliegenden, theils unvollständigen, theils wohl auch nicht sicheren Angaben wage ich es nicht, die von mir erhaltenen Säuren für identisch mit einer der bereits bekannten zu erklären und bezeichne sie daher einstweilen nach dem Schmelzpunkt.

Dibrombenzoësäure

(Schmelzpunkt 148° C.)

aus

Orthonitrobenzoësäure und Brom.

Die Säure ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 148° C. (uncorr.), sublimirt unzersetzt und verbrennt leicht und vollständig. Sie ist in Wasser schwer löslich, beim Erwärmen mit demselben schmilzt sie zu einer hellgelben, dickflüssigen Masse; Mit der genügenden Menge heissen Wassers in Lösung gebracht, krystallisirt sie aus demselben in weissen, flockigen Nadeln.

Alkohol und Aether lösen sie mit Leichtigkeit; beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine gelbliche Masse; aus Alkohol wird die Säure mehr oder weniger krystallinisch erhalten. In verdünnten Alkalien löst sie sich leicht und treibt aus den Carbonaten derselben die Kohlensäure aus.

Verbrennung (mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale) und Brombestimmung (durch Glühen mit Aetzkalk und Fällen mit Silbernitrat) ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2144 Gr. Substanz gaben:
0,2322 Gr. Kohlensäure, entsprechend
0,06333 Gr. = 29,54% C.; und

0,0366 Gr. Wasser, entsprechend
0,00407 Gr. = 1,89% H.

II. 0,1162 Gr. Substanz gaben:
0,1260 Gr. Kohlensäure, entsprechend
0,03436 Gr. = 29,57% C.

III. 0,3512 Gr. Substanz gaben:
0,3810 Gr. Kohlensäure, entsprechend
0,10391 Gr. = 29,59% C., und
0,0484 Gr. Wasser, entsprechend
0,00538 Gr. = 1,53% H.

IV. 0,1976 Gr. Substanz gaben:
0,2640 Gr. Bromsilber, entsprechend
0,11234 Gr. = 56,85% Br.

Berechnet für $C_7H_4Br_2O_2$:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
C_7 = 84	=	% 30,00	29,54	29,57	29,59	—
H_4 = 4	=	% 1,43	1,89	—	1,53	—
Br_2 = 160	=	% 57,14	—	—	—	56,85
O_2 = 32	=	% 11,43	—	—	—	—
280		100,00				

Barytsalz.

$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba + 3\ H_2O$.

Das Barytsalz, dargestellt aus reiner Säure und Baryumcarbonat, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich. Es krystallisirt daraus in schönen, weissen, warzenförmigen Aggregaten, welche aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehen; sie enthalten 3 Molekule Krystallwasser, die über 100° C. entweichen.

Die Baryumbestimmung wurde durch Abglühen mit Schwefelsäure ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

0,2612 Gr. der bei 115° C. getrockneten Substanz gaben: 0,0874 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,05139 Gr. = 19,67% Ba.

Berechnet für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$:	Gefunden:
19,71%	19,67% Ba.

Die Bestimmung des Krystallwassers ergab:

0,3974 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 115° C.: 0,0290 Gr. = 7,29% H_2O.

Berechnet			Gefunden:
für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$	= 695		
+ 3 H_2O	= 54	= 7,21%	7,29% H_2O.
	749		

Kalksalz.

$(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca + 2\ H_2O$.

Aus Säure und Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirt das Kalksalz in kleinen sternförmig gruppirten, weissen Nadeln. In Wasser ist es leicht löslich.

Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, welche bei 120° C. entweichen.

0,2278 Gr. lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° C.: 0,0126 Gr., entsprechend 5,53% H_2O.

Berechnet			Gefunden:
für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca$	= 598		
+ 2 H_2O	= 36	= 5,68%	5,53% H_2O.
	634		

Eine Calciumbestimmung durch Abglühen mit Schwefelsäure ergab:

0,2152 Gr. der bei 120° C. getrockneten Substanz gaben: 0,0506 Gr. Calciumsulfat, entsprechend 0,01488 Gr. = 6,91% Ca.

Berechnet für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ca$:	Gefunden:
6,69%	6,91% Ca.

Kalisalz.

$C_7H_3Br_2O_2K + H_2O$.

Das Kalisalz wurde durch Eintragen der Säure in eine erwärmte Lösung von reinem Kaliumcarbonat erhalten.

Die vollständig neutrale Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Krystallhaut eingeengt; es wurden so schöne Nadeln, die zu Büscheln vereinigt waren, erhalten. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, verwittern an der Luft und verlieren ihr Krystallwasser bei längerem Stehen über Schwefelsäure vollständig.

In Wasser ist das Kalisalz sehr leicht löslich.

Eine Krystallwasserbestimmung ergab:

0,5796 Gr. des zwischen Fliesspapier abgepressten Salzes verloren beim Erhitzen auf 110° C.: 0,0340 Gr. = 5,87% H_2O.

Berechnet			Gefunden:
für $C_7H_3Br_2O_2K$	= 318		
$+ H_2O$	= 18	= 5,36%	5,87% H_2O
	336		

Dibrombenzoësäure

(Schmelzpunkt 153° C.)

aus

Orthonitrobenzoësäure und Brom.

Von dieser Säure erhielt ich nur eine sehr geringe Menge in Form farbloser, glänzender Nadeln. Durch Behandeln mit Baryumcarbonat wurden sie in das Barytsalz übergeführt, welches perlmutterglänzende Blättchen bildet, die $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser führen und in Wasser leicht löslich sind.

0,2502 Gr. lufttrockenen Salzes verloren bei 120° C.: 0,0150 Gr. = 5,99% H_2O.

Berechnet			Gefunden:
für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$	= 695		
$+ 2^1/_2 H_2O$	= 45	= 6,08%	5,99% H_2O
	740		

0,2352 Gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes gaben beim Abglühen mit Schwefelsäure: 0,0786 Gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,04622 Gr. = 19,65% Ba.

Berechnet für $(C_7H_3Br_2O_2)_2Ba$:	Gefunden:
19,71%	19,65% Ba.

Die aus dem Barytsalz auf die gewöhnliche Weise wieder abgeschiedene Säure krystallisirte aus verdünntem Alkohol in weissen, verfilzten Nadeln, deren Schmelzpunkt wieder genau bei 153° C. (uncorr.) lag.

Die zuerst beschriebene Säure stimmt in Bezug auf den Schmelzpunkt mit der jüngst von Nevile und Winther aus *μ-o*-Dibromtoluol erhaltenen 1—2—3-Dibrombenzoësäure, von der leider keine Salze dargestellt sind, überein.

Die 1—2—5-Dibrombenzoësäure schmilzt allerdings nur einige Grade höher, doch gibt v. Richter für das Baryumsalz derselben 6 Moleküle Krystallwasser an, während dasjenige meiner obigen Säure nur 3 Moleküle führt. Es dürfte daher am wahrscheinlichsten sein, dass die aus Orthonitrobenzoësäure und Brom erhaltene Säure als Ortho-Meta-Dibrombenzoësäure anzusprechen ist.

Durch die Einwirkung des Brom's wäre dann entweder die Nitrogruppe gegen Brom ausgetauscht worden, oder unter Austreten der Nitrogruppe das eine Bromatom in die andere Orthostellung der Carboxylgruppe gegenüber getreten, während das zweite Bromatom diesem ersteren gegenüber ebenfalls die Orthostellung, resp. der Carboxylgruppe gegenüber die Metastellung eingenommen hätte.

Die zweite von mir erhaltene Säure kommt mit ihrem bei 153° C. liegenden Schmelzpunkte den (1—2—5)-Dibrombenzoësäuren von v. Richter und von Nevile und Winther, sowie der (1—2*β*—3)-Säure von Hübner und Lawrie nahe. Von allen differirt sie jedoch entweder in den Löslichkeitsverhältnissen der Säure selbst, oder in dem Krystallwassergehalt der Barytsalze, soweit Bestimmungen des letzteren vorliegen.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen ergibt sich also, dass die Orthonitrobenzoësäure dem Brom gegenüber ziemlich widerstandsfähig ist: Erst unter Druck und bei ziemlich hoch gesteigerter Temperatur tritt eine Umsetzung ein, in Folge deren sich mehrere verschiedenartige Produkte bilden. Hauptsächlich entstehen durch Eliminiren der Nitrogruppe zwei isomere Dibrombenzoësäuren, von denen die eine, in überwiegender Menge gebildete, bei 148° C. (uncorr.) schmilzt, während der Schmelzpunkt der zweiten bei 153° C. (uncorr.) liegt.

Das Barytsalz der ersteren krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, das der letzteren führt $2^1/_2$ Moleküle.

Ob eine ausserdem noch entstehende Säure eine Monobrom- oder vielleicht Nitrobrombenzoësäure ist, vermag ich für den Augenblick noch nicht zu sagen.

Die Einwirkung des Broms geht aber noch weiter, indem sich unter Abspaltung der Nitro- und der Carboxyl-Gruppe Tetrabrombenzol vom Schmelzpunkte 160° C. (uncorr.) bildet.